

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-58264

(P2000-58264A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	Z 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/00		C 0 9 K 11/00	F 4 H 0 0 1
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-223221

(22) 出願日 平成10年8月6日 (1998.8.6)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 井上 孝

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(72) 発明者 片山 雅之

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(72) 発明者 田中 省作

鳥取県鳥取市湖山町南3丁目212-4

(74) 代理人 100100022

弁理士 伊藤 洋二 (外1名)

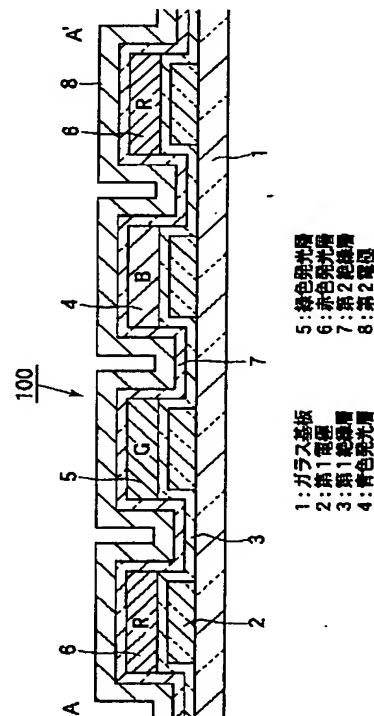
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 EL素子及びそれを用いた表示装置

(57) 【要約】

【課題】 発光色を変化させることができ、その結果最適な発光色にすることができる多色表示可能なEL素子を提供する。

【解決手段】 ガラス基板1上に、順次、ストライプ状の第1電極2、第1絶縁層3、赤、緑、青の異なる発光色を発光する複数の発光層4～6、第2絶縁層7、第1電極2と直交するストライプ状の第2電極8が形成されている。各発光層4～6は第1電極2に沿ったストライプ形状をなし、 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜を同一の発光母材として構成されており、この発光母材に添加されている発光中心材料は、青色発光層4が $Cu^+$ 、緑色発光層5が $Ce^{3+}$ 、赤色発光層6が $Eu^{2+}$ である。 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜のx値を0.4～0.6にすることで、最適な表示色を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板 (1) 上に異なる発光色を発光する複数の発光素子 (4~6) を有し、各々の前記発光素子 (4~6) が一對の電極 (2、8) 間に挟まれてなる EL 素子において、前記複数の発光素子 (4~6) は、 $Sr_{1-x}Ca_xS$  を同一の発光母材として構成されていることを特徴とする EL 素子。

【請求項 2】 前記  $Sr_{1-x}Ca_xS$  において、 $x$  の値は 0.1~0.9 の範囲とすることを特徴とする請求項 1 に記載の EL 素子。

【請求項 3】 前記複数の発光素子 (4~6) は、赤、緑、青を発光する発光素子から構成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の EL 素子。

【請求項 4】 前記複数の発光素子 (4~6) は、それぞれ、前記  $Sr_{1-x}Ca_xS$  に発光中心として Cu、Ce、Eu を含むものであることを特徴とする請求項 3 に記載の EL 素子。

【請求項 5】 前記 Cu、Ce、Eu は、それぞれ  $Cu^+$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Eu^{2+}$  の形で前記  $Sr_{1-x}Ca_xS$  に存在していることを特徴とする請求項 4 に記載の EL 素子。

【請求項 6】 前記複数の発光素子 (4~6) は、前記基板 (1) 上にストライプ状に繰り返して配列されていることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 つに記載の EL 素子を用いた表示装置。

【請求項 7】 前記複数の発光素子 (4~6) は、前記基板 (1) 上に点在するデルタ形状に繰り返して配列されていることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 つに記載の EL 素子を用いた表示装置。

【請求項 8】 前記複数の発光素子 (4~6) は膜状であり、積層されていることを特徴とする請求項 3 ないし 5 のいずれか 1 つに記載の EL 素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば計器類の自発光型のセグメント表示やマトリックス表示、或いは各種情報端末機器のディスプレイなどに使用される EL (エレクトロルミネッセンス) 素子及びそれを用いた表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、マルチカラー表示やフルカラー表示の EL 素子 (EL ディスプレイ) は、一對の電極で挟まれた複数の異なる発光色を発光する発光素子を、例えば同一基板上に形成した構成であり、各発光素子からの発光中心に応じた発光色に加えて、これらの合成色を得ることができ、マルチカラーやフルカラーの多色表示に対応することができる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、多色表示において表示色は、各発光素子からの発光色によって

一義的に決定されるため、最適な発光色を選択することが困難であるという問題がある。例えば、合成色として白色を得ようとしても、例えば赤みがかった白色が得られるといったことが生じる。

【0004】 そこで、本発明は、発光色を変化させることができ、その結果最適な発光色にすることができる EL 素子及びそれを用いた表示装置を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、発光素子において発光中心が添加される発光母材の構成を工夫することに着目し、種々の発光母材について鋭意検討した結果に基づいてなされたものである。即ち、請求項 1 記載の発明においては、異なる発光色を発光する複数の発光素子 (4~6) を有し、各々の発光素子 (4~6) が  $Sr_{1-x}Ca_xS$  を同一の発光母材として構成されていることを特徴としている。

【0006】 ここで、 $Sr_{1-x}Ca_xS$  を構成する Sr S と Ca S は、ともに結晶構造が岩塩型構造であり、格子定数はそれぞれ 0.601 nm、0.568 nm となっている。これらが混晶を作ると、結晶構造が同じなために各々の結晶の存在比率に応じて格子定数が変化することになる。この格子定数の変化を調整することで、発光素子の発光波長を変化させることができる。

【0007】 また、複数の発光素子を各々別々の発光母材で構成した場合には、各発光素子間において異なる発光母材の原子が拡散して、個々の発光素子の発光色が変わり、色純度が低下してしまうという不具合が起こるが、本発明では、各々の発光素子 (4~6) が  $Sr_{1-x}Ca_xS$  を同一の発光母材として構成されているから、そのような原子拡散は無く、発光素子の発光色変化を防止できる。

【0008】 従って、本発明では、 $Sr_{1-x}Ca_xS$  における Sr と Ca との原子比率を調整することで、該発光母材を用いた異なる発光色を発光する複数の発光素子 (4~6) の発光色を変化させることができ、該複数の発光素子 (4~6) による合成色を表示色として最適なものに設定することができる。また、本発明者等の検討によれば、 $Sr_{1-x}Ca_xS$  において、上記の混晶による格子定数の変化を良好に発揮させるには、請求項 2 記載の発明のように、 $x$  の値は 0.1~0.9 の範囲とすることが好ましい。

【0009】 また、請求項 3 記載の発明によれば、複数の発光素子 (4~6) として赤、緑、青を発光する発光素子を用いること、及び発光素子 (4~6) の発光母材を  $Sr_{1-x}Ca_xS$  により構成することが相まって、赤、緑、青及びこれらを合成色としたマルチカラーあるいはフルカラーの多色表示において、最適な発光色にすることができる。

【0010】 ここで、請求項 4 記載の発明のように、複

数の発光素子(4~6)は、それぞれ、 $Sr_{1-x}Ca_xS$ に発光中心としてCu、Ce、Euを含むものができる。それによって、Cuにより青発光がなされ、Ceにより緑発光がなされ、Euにより赤発光がなされる。そして、 $Sr_{1-x}Ca_xS$ におけるSrとCaとの原子比率を調整し、格子定数の変化を調整することで、上記各発光中心の発光波長を変化させることができ、赤、緑、青及びこれらを合成色とした多色表示において、最適な発光色にすることができる。

【0011】また、本発明者等の検討によれば、上記各発光中心、Cu、Ce、Euは、それぞれ $Cu^{+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Eu^{2+}$ の形で $Sr_{1-x}Ca_xS$ に存在していることが好ましい(請求項5)。これは、以下の理由による。即ち、 $Sr_{1-x}Ca_xS$ を構成するSrSとCaSにおいて、SrSにCaSを添加していくと、格子定数は小さくなっていく。ここで、青発光中心である $Cu^{+}$ は(3d)<sup>10</sup> - (3d)<sup>9</sup> (4s)遷移で発光するために、格子定数の減少に伴い発光波長が短くなる。

【0012】これに対して、緑発光中心である $Ce^{3+}$ は(4f) - (5d)遷移であり、赤発光中心である $Eu^{2+}$ は(4f)<sup>7</sup> - (4f)<sup>6</sup> (5d)遷移とf-d遷移であるために、格子定数の減少に伴って発光波長は長くなる。この現象を利用することで、上記各イオンの遷移における発光波長を、赤、緑、青の色純度を向上させる方向に変化させることができる。

【0013】また、上記複数の発光素子(4~6)の基板上における配列形態としては、請求項6記載の発明のようにストライプ状としたり、請求項7記載の発明のようにデルタ形状とすることができ、これらの配列形態を有するEL素子を用いた表示装置を提供できる。また、請求項8記載の発明によれば、赤、緑、青を発光する発光素子から構成された膜状の複数の発光素子(4~6)を積層することにより、赤、緑、青を合成色とした最適な白色発光を行なうEL素子を提供することができる。

【0014】なお、上記した括弧内の符号は、後述する実施形態記載の具体的手段との対応関係を示す一例である。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】(第1実施形態)本実施形態は、基板上に異なる発光色を発光する複数の発光素子を有し、各々の発光素子が一對の電極間に挟まれてなる多色表示型の薄膜EL素子(EL表示装置)において、複数の発光素子をストライプ状に繰り返して配列したものと説明する。

【0016】図1は本実施形態に係るEL素子100の素子配列を示した平面図、図2は図1のA-A'断面図である。EL素子100は、透明な絶縁性基板であるガラス基板(基板)1上に順次、以下の薄膜を積層することで形成されている。ガラス基板1上には、光学的に透明なITO(Indium Tin Oxide)膜か

ら成るストライプ状の第1電極(ロウ電極、図1にて破線図示)2が形成され、第1電極2及び第1電極2間のガラス基板1上には、光学的に透明な絶縁膜から成る第1絶縁層3が形成されている。

【0017】第1絶縁層3の上には、青色(B)、緑色(G)および赤色(R)を発光する複数の発光層(発光素子)4、5、6が、各々、第1電極2と平行に且つ第1電極2よりも太い線幅にてストライプ状に配列されている。発光層(青色発光層)4は青色発光を示す $Sr_{1-x}Ca_xS:Cu^{+}$ であり、発光層(緑色発光層)5は緑色発光を示す $Sr_{1-x}Ca_xS:Ce^{3+}$ であり、発光層(赤色発光層)6は赤色発光を示す $Sr_{1-x}Ca_xS:Eu^{2+}$ である。

【0018】各発光層4~6は、SrSとCaSとの混晶である $Sr_{1-x}Ca_xS$ を発光母材(母体材料)とする膜を形成し、 $Cu^{+}$ を発光中心材料として添加することで青色発光層4が形成され、 $Ce^{3+}$ を発光中心材料として添加することで緑色発光層5が形成され、 $Eu^{2+}$ を発光中心材料として添加することで赤色発光層6が形成される。

【0019】このとき、発光中心材料のイオン価数は、上述した値にすると発光輝度を最も大きくできる。これら発光層4~6及び各発光層4~6間の第1電極2上には、光学的に透明な絶縁膜から成る第2絶縁層7が形成されている。そして、第2絶縁層7の上には、光学的に透明な酸化亜鉛(ZnO)やITO膜から成るストライプ状の第2電極(カラム電極)8が第1電極2と略直交するように形成されている。

【0020】ここで、第1電極2と第2電極8の各ストライプの交点9に、表示部が形成される。つまり、図示しない制御回路等から両電極2、8の交点9に所定電圧を印加することにより、一對の電極2、8に挟まれた各発光層4~6を各色に発光させることができる。そして、所望の交点(表示部)9において、印加電圧を調整することにより、発光、非発光を行い、各交点9の発光色(赤、緑、青)の混在により各発光色が合成され、マルチカラー表示或いはフルカラー表示が可能となる。

【0021】なお、光の取出しは、ガラス基板1(つまり第1電極2)側又は第2電極8側のどちらから行なってもよいが、ガラス基板1側から光を取り出すときには、光の利用効率を高めるために、第2電極8を反射率の高いアルミニウム(Al)や銀(Ag)などの金属としてもよい。さらに、第2電極側8から光を取り出す場合は、同様に第1電極2にアルミニウムや銀を用いてもよい。

【0022】次に、かかる構成を有するEL素子100の製造方法の一例(第1の例)について、説明する。まず、ガラス基板1上に、ITO膜からなる第1電極2を、スパッタ法にて成膜する。具体的には、上記ガラス基板1の温度を一定に保持したまま、スパッタ装置内を

真空中に排気する。その後、アルゴン (Ar) と酸素 ( $O_2$ ) の混合ガスを導入し、1 kWの高周波電力で成膜を行う。その後、エッチング等によりストライプ状にパターニングする。

【0023】次に、第1電極2上に、絶縁膜として $Al_2O_3/TiO_2$ 積層膜から成る第1絶縁層3をALE (原子層エピタキシャル) 法により形成する。具体的には、ガラス基板1の温度を一定に保持し、ALE装置内を真空中に排気する。その後、三塩化アルミニウム ( $AlCl_3$ ) 及び水 ( $H_2O$ ) の各ガスを交互に導入し、 $Al_2O_3$  膜を形成する。次に、 $AlCl_3$  の供給を停止し、代わりに四塩化チタン ( $TiCl_4$ ) 及び水 ( $H_2O$ ) の各ガスを、交互に導入して $TiO_2$  膜を形成する。以上の $Al_2O_3$  膜及び $TiO_2$  膜のガス供給サイクルを繰り返すことにより、 $Al_2O_3/TiO_2$  積層膜を形成する。

【0024】次に、上記第1絶縁層3上に、発光層の発光母材 (母体材料) となる $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜を有機金属相成長 (MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法により形成する。具体的な成膜方法として、ガラス基板1を550℃の一定温度に保持し、成膜室内を0.1気圧程度の減圧雰囲気になるように、自動圧力調節器にて排気量をコントロールする。

【0025】カルシウム原料は、塩化物やフッ化物より昇華温度が格段に低く、温度制御性が優れていることから、ビスジピバイルメタン化カルシウム ( $Ca(C_{11}H_{20}O_2)_2$ ) を用い、この原料を充填した原料容器を225±1℃以内の精度で一定温度に保持する。ガス化したビスジピバイルメタン化カルシウムを反応炉に輸送するために用いるアルゴン (Ar) ガスは、同原料を充填した原料容器内に導入される直前に、脱水フィルターにて十分に水分を除去する。前記アルゴンガスにてビスジピバイルメタン化カルシウムを反応炉内に導入する。

【0026】ストロンチウム原料は、ビスペンタメチルシクロペンタジニエルストロンチウムTHF付加物 ( $SrCp_2 \cdot THF_2$ ) を用いた。このときビスペンタメチルシクロペンタジニエルストロンチウムTHF付加物の原料気化器内圧力を30～50 Torrの間で一定に保持し、また、150℃以下の温度で加熱して一定温度に安定したことを確認した後で、水素 ( $H_2$ ) ガスをキャリアガスに用いて反応室内に原料を送り込み、薄膜形成速度を調節する。

【0027】硫黄原料は、水素希釈した硫化水素 ( $H_2S$ ) とする。 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜は、前記カルシウム原料、ストロンチウム原料および硫黄原料の成膜室に導入する量を調整することで化学量論的組成を決定する。なお、本実施形態では、カルシウム原料に、ビスジピバイルメタン化カルシウム ( $Ca(C_{11}H_{20}O_2)_2$ ) を用いたが、この他に、ビスジピバイルメタン化カルシ

ウム・テトラエチレンペンタミン付加物 ( $Ca(C_{11}H_{19}O_2)_2 \cdot (C_8N_5H_{23})_2$ )、ビスジピバイルメタン化カルシウム・トリエチレンテトラミン付加物 ( $Ca(C_{11}H_{19}O_2)_2 \cdot (C_6N_4H_{18})_2$ ) 等も、同様に用いることができる。

【0028】さらに、硫黄原料には、硫化水素 ( $H_2S$ ) を用いたが、ジエチル硫黄 ( $S(C_2H_5)_2$ )、メチルメルカプタン ( $CH_3SH$ )、ジターシャリーブチル硫黄 ( $(t-C_4H_9)_2S$ ) 等も、同様に用いることができる。なお、本例では、MOCVD法で発光層の発光母材 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜を成膜する方法を述べてきたが、所定の化学量論的組成のターゲットを用いたRFスパッタ法や電子ビーム蒸着法で作製してもよい。このとき、硫黄原子は成膜中に抜けやすいので、硫化水素を成膜中に反応室内に導入することが望ましい。

【0029】次に、発光中心原料については、イオン打ち込みにて発光層の発光母材 (母体材料) である $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜中に添加する。具体的には、まず、青色発光層4を作製する際に、ガラス基板1上で、図1の青色発光層1を形成する領域だけレジストを開口して、 $Cu^+$  イオンを打ち込む。打ち込みイオンの量は、発光母材 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜に対して0.05～2mol%にすることが好ましい。打ち込み $Cu^+$  イオン量が0.05mol%以下や2mol%以上になると発光輝度が極端に小さくなる。

【0030】レジストを開口する領域は、青色発光層4の形成領域よりも少し小さくしておくことが好ましい。このときのレジスト材料は、青色発光層4を形成しないところにはイオンが導入されないように、阻止能が大きいネガレジストを用いることが好ましい。イオン打ち込みのエネルギーは、 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜の厚さに応じて $Cu^+$  イオンの深さ方向への分布ができるだけ均一になるように調整する。

【0031】イオン打ち込み終了後、レジストを剥離し、緑色発光層5を形成する領域だけレジストを開口して、 $Ce^{3+}$  イオンを打ち込む。打ち込みイオンの量は、発光母材 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜に対して0.05～0.5mol%にすることが好ましい。打ち込み $Ce^{3+}$  イオン量が0.05mol%以下や0.5mol%以上になると発光輝度が極端に小さくなる。さらに、好ましくは、0.05～0.2mol%にすればよい。この範囲にすれば、発光色の再現性が向上する。

【0032】次に、同様に赤色発光層6を形成する領域だけレジストを開口して、 $Eu^{2+}$  を打ち込む。打ち込みイオンの量は、発光母材 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜に対して0.02～2mol%にすることが好ましい。打ち込み $Eu^{2+}$  イオン量が0.02mol%以下や2mol%以上になると発光輝度が極端に小さくなる。そして、エッチング等によりパターニングしてストライプ状の複数の発光層4～6を形成する。なお、本第1の例では、青

色、緑色そして赤色の順で、発光層4～6を形成したが、順序はどのようにしても構わない。

【0033】次に、 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜中に打ち込んだ $Cu^+$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Eu^{2+}$ イオンを各々活性化するために、600℃以上の温度で熱処理を行う。熱処理方法は、熱処理炉で行ってもよいし、ランプアニール法を用いてもよいし、レーザーアニール法を用いてもよい。次に、ATO膜から成る第2絶縁層7を、第1絶縁層3と同様の方法により形成する。その後、酸化亜鉛膜から成る第2電極8を、第2絶縁層7上にパターンニング形成する。

【0034】こうして、図1及び図2に示したEL素子100が出来上がる。なお、上記第1の例では、発光層の発光母材である $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜に発光中心材料をイオン打ち込みで行う場合について述べたが、製造方法の第2の例として、 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜と発光中心材料とを交互に成膜して熱拡散により均質化を行う方法により、発光層を成膜してもよい。

【0035】即ち、本第2の例では、上記第1の例と同方法により、ガラス基板1上に第1電極2およびATO膜から成る第1絶縁層3を形成した後、第1絶縁層3上に、発光層となる発光母材 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜と発光中心材料を所定の比率になるように有機金属気相成長法(MOCVD)により形成する。 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜は、上記第1の例と同じように作製する。

【0036】その後、マスク部材等で位置を選択して、発光中心材料として、青色発光層4を形成する位置にCuを、緑色発光層5を形成する位置にCeを、赤色発光層6を形成する位置にEuを、それぞれMOCVD法で成膜する。その後、Cu、Ce、Euの各膜が積層された $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜を600℃以上の温度(例えば1000℃)で熱処理を行い、熱拡散により均質化を行う。こうして各発光層4～6が形成される。

【0037】次に、上記第1の例と同様にして、第2絶縁層7及び第2電極8を形成し、EL素子100が出来上がる。なお、第2の例では、発光母材および発光中心材料をMOCVD法で作製したが、発光母材に対する発光中心材料の添加率が所定の量にすれば、スパッタ法や電子ビーム蒸着法を用いてもよい。また、発光中心材料の添加量は、第1の例で述べた量と同じにすればよい。つまり、どのような方法で発光層を作製するにしろ発光母材に対して適切な量の発光中心材料が添加されればよいことになる。

【0038】ところで、本実施形態に係るEL素子100の構成及びその製造方法について述べてきたが、次に、発光層の発光母材(母体材料)である $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜の化学量論的組成を変化させて、各々の発光素子4～6の色をどのように最適化するかを説明する。図3は、発光母材 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜のx値を変化させたときの各EL発光素子のメインピークの位置の変化を示

した図である。

【0039】図3において、横軸はx値(モル比)を示し、縦軸はメインピークの発光波長を示している。301は発光中心材料が $Cu^+$ イオンである青色発光層4の発光波長変動を表し、302は発光中心材料が $Ce^{3+}$ イオンである緑色発光層5の発光波長変動を表し、303は発光中心材料が $Eu^{2+}$ イオンである赤色発光層6の発光波長変動を表している。この図の発光波長は、輝度が最高になるように発光中心材料の添加量を最適化したときの値である。

【0040】図3に示す様に、発光母材をSrS膜とすると、 $Cu^+$ イオンを添加した場合(301)と $Ce^{3+}$ イオンを添加した場合(302)とでメインピークが同じになり、発光色を大きく変えることができない。また、発光母材をCaS膜とすると、 $Cu^+$ イオンを添加した場合(301)は赤みがかった青色となり、 $Eu^{2+}$ イオンを添加した場合(303)は暗い赤色となり見にくくなってしまう。

【0041】しかし、図3に示す様に、発光母材をSrS膜とCaS膜の混晶にすれば、各々の材料の化学量論的組成比に比例して発光波長が変動するので、最適な発光色を選択することができる。化学量論的組成比に比例して発光波長が変動する理由は、上記解決手段の欄にて説明した通り、 $Sr_{1-x}Ca_xS$ の格子定数の変化によるものである。

【0042】このように、発光波長のメインピークは、 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜の化学量論的組成比に応じて直線的に変動するので、色座標についても、SrS膜およびCaS膜中に各々の発光中心を添加したときの色座標が分かれば直線的に変動することがわかる。SrS膜とCaS膜に、これらのイオンを添加したときの発光輝度および発光のしきい値電圧はほぼ同じであるので、発光色の変動は各膜の化学量論的組成に比例する。

【0043】このことから各々の発光層4～6の発光色をCIE(国際照明委員会)色座標に表したのが図4である。401は $Cu^+$ イオンを添加した青色発光層4の色の变化範囲を表した線であり、402は $Ce^{3+}$ イオンを添加した緑色発光層5の色の变化範囲を表した線であり、403は $Eu^{2+}$ イオンを添加した赤色発光層6の色の变化範囲を表した線である。なお、図4中のxは、色座標におけるx座標であり、 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜のx値ではない。

【0044】図4により、 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜のx値を0.1～0.9の範囲にすれば、青、緑、赤の色が原色に近づき色純度のよい表示装置としてのEL素子を作製することができる。さらに、x値を0.4～0.6にすれば色三角形が大きくなり、表示色が多くより好ましいEL素子を作製することができる。ここで、発光層の発光母材 $Sr_{1-x}Ca_xS$ 膜のx値が変動したときに発光スペクトルがどのように変動するかについて、その具体

例を図5ないし図8に示す。

【0045】図5は、 $Sr_{1-x}Ca_xS:Cu^+$  膜の  $x$  値を変化させたときのフォトルミネッセンススペクトルを示す。測定は室温で行った。501は  $x=1$  である  $CaS:Cu^+$  膜のスペクトルであり、502は  $x=0.5$  である  $Sr_{0.5}Ca_{0.5}S:Cu^+$  膜のスペクトルであり、503は  $x=0$  である  $SrS:Cu^+$  膜のスペクトルである。

【0046】また、図6は、 $SrS:Cu^+$  膜を発光層にしたエレクトロミネッセンススペクトルで、この発光層は上記EL素子100の構成に基づいて作製している。このときのCIE色座標における色座標は、 $(x, y) = (0.18, 0.28)$  であった。また、これら図5及び図6に示した材料の  $Cu^+$  イオン濃度は、0.1mol%とした。

【0047】図5に示す様に、発光スペクトルは発光母材の  $x$  値を変化させることで、420~480nmまで変化することがわかる。図5はフォトルミネッセンススペクトルであるが、 $SrS:Cu^+$  膜（図5の503）は、図6に示すエレクトロミネッセンススペクトルとほぼ同じになることから、発光母材の  $x$  値の変動に対して、エレクトロミネッセンススペクトルもフォトルミネッセンススペクトルと同様の変動があると考えられる。

【0048】また、図7に、上記EL素子100の構成に基づいて作製した発光層としての  $SrS:Ce^{3+}$  膜（図中701）及び  $CaS:Ce^{3+}$  膜（図中702）のELスペクトルを各々示す。これらの材料の  $Ce^{3+}$  イオン濃度は0.1mol%とした。これから、発光母材の  $x$  値の変化に伴って発光波長は480~510nmまで変化することがわかる。また、このとき、色座標は、 $(x, y) = (0.21, 0.39) \sim (0.29, 0.52)$  まで変化する。

【0049】また、図8に、上記EL素子100の構成に基づいて作製した発光層としての  $SrS:Eu^{2+}$  膜（図中801）、 $Sr_{0.5}Ca_{0.5}S:Eu^{2+}$  膜（図中802）および  $CaS:Eu^{2+}$  膜（図中803）のELスペクトルを各々示す。これらの材料の  $Eu^{2+}$  イオン濃度は0.1mol%とした。これから、発光母材の  $x$  値の変化に伴って、発光波長は610~650nmまで変化することがわかる。このとき、色座標は、 $(x, y) = (0.61, 0.38) \sim (0.68, 0.31)$  まで変化した。

【0050】これら図5~図8に示したように、発光母材の化学量論的組成の変動に伴って、発光波長を変化させることができ、それにより、EL素子100において発光層4~6の表示色を最適化できる。以上述べてきたように、本実施形態のEL素子100は、異なる発光色を発光する複数の発光層4~6を有し、各々の発光素子4~6が  $Sr_{1-x}Ca_xS$  を同一の発光母材として構成されていることを特徴としている。

【0051】そして、共に結晶構造が岩塩型構造である  $SrS$  と  $CaS$  との混晶である  $Sr_{1-x}Ca_xS$  において、 $Sr$  と  $Ca$  との原子比率即ち  $x$  値（モル比）を調整することで、各々の結晶の存在比率に応じて格子定数が変化させ、この格子定数の変化を調整することで、発光層（発光素子）4~6の発光波長を変化させることができる。

【0052】また、上述のように、複数の発光素子を各々別々の発光母材で構成した場合には、異種発光母材間の原子拡散が起こるが、本実施形態では、各々の発光層4~6が  $Sr_{1-x}Ca_xS$  を同一の発光母材として構成されているから、成膜中等に上記原子拡散が起こらず、発光層4~6の発光色変化を防止できる。従って、複数の発光層4~6による合成色を表示色として最適なものに設定することができる。

【0053】また、本実施形態によれば、発光層4~6において、青発光中心として  $Cu^+$ 、緑発光中心として  $Ce^{3+}$ 、赤発光中心として  $Eu^{2+}$  を用いること、及び発光母材を  $Sr_{1-x}Ca_xS$  により構成することが相まって、上記解決手段の欄にて述べたように、赤、緑、青の色純度を向上させることができ、赤、緑、青及びこれらを合成色としたマルチカラーあるいはフルカラーの多色表示において、最適な発光色にすることができる。

【0054】（第2実施形態）本第2実施形態は、赤、緑、青を発光する発光素子から構成された膜状の複数の発光素子を積層することにより、赤、緑、青を合成色とした最適な白色発光を行なうEL素子を提供するものである。図9に本実施形態のEL素子200の断面構成を示す。なお、上記第1実施形態と同一部分には、図9中、同一符号を付し、説明を省略する。

【0055】EL素子200は、ガラス基板1上に、第1電極2およびATO膜（ $Al_2O_3/TiO_2$  積層膜）から成る第1絶縁層3が形成されている。そして、第1電極2及び第2電極7の交点9には、発光層（発光素子）4~6が、ガラス基板1に垂直な方向に積層されている。つまり、ガラス基板1の垂直方向（図9の上方）からみた場合、積層された発光層4~6は、マトリクス状をなす。

【0056】この積層された発光層4~6は、例えば、青色発光層4、緑色発光層5、赤色発光層6の順に積層されているが、これらの3層はどのような順序で積層しても構わない。発光色を白色に合わせる方法としては、例えば各発光層4~6の膜厚等を変えることで、各々の発光色の強度を調整すればよい。そして、積層された発光層4~6及び第1絶縁層3の上には、ATO膜から成る第2絶縁層7が形成され、その上には、酸化亜鉛（ $ZnO$ ）膜から成る第2電極8が形成されている。

【0057】かかる構成を有するEL素子200は、上記第1実施形態と同様の製造方法を適用することにより形成することができる。本実施形態においても、上記第

1 実施形態と同様に、上記図3～図8に示す特性を有するものとできる。そして、本実施形態では、青色発光層4、緑色発光層5、赤色発光層6が積層された構成となっているから、赤、緑、青を合成色とした最適な白色発光を行なうことができる。

【0058】(他の実施形態)なお、赤発光の発光中心材料としては、Sm等、青発光の発光中心材料としては、Tm等、緑発光の発光中心材料としては、Tb、Er、Dy等、を上記Cu、Ce、Euの他に用いることができる。また、上記図1では、青色、緑色および赤色の各発光層4～6を、第1電極2と平行にストライプ状に配列してあるが、第2電極8と平行にストライプ状に配列してもよい。このとき、各発光層4～6の幅は、両電極2、8の線幅よりも太くすればよい。

【0059】また、上記図1では、隣接する各発光層4～6は、互いに間隔を開けた形でストライプを形成しているが、赤(R)、緑(G)、青(B)によってストライプが形成されれば、隣接する各発光層が互いに接していても良いし、更には、連続的につながっていても良い。このように、発光層が接するか、或いは、連続的につながっていても、各発光層は同一の発光母材であるため、上記原子拡散は起こらない。

【0060】また、図10に示す様に、青色、緑色および赤色の各発光層4～6をデルタ形状に配列してもよい。この形状にすれば、表示装置を見るときの色合いの混ざりがよくなり、より鮮やかな色を示すようになる。そして、デルタ配列に応じてイオン打ち込み領域やMO

CVD法におけるCu、Ce、Euの各膜の成膜領域を設定すればよい。

【0061】また、以上述べた他、基板、各電極、各絶縁層の構成は、適宜設計変更してもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態に係るEL素子の平面構成を示す説明図である。

【図2】図1のA-A'断面構成を示す説明図である。

【図3】上記第1実施形態に係る発光層の発光母材組成と発光波長との関係を示す図である。

【図4】上記第1実施形態に係るEL素子のCIE色座標を示す図である。

【図5】上記第1実施形態に係る青色発光層のフォトルミネッセンススペクトル図である。

【図6】上記第1実施形態に係る青色発光層のエレクトロルミネッセンススペクトル図である。

【図7】上記第1実施形態に係る緑色発光層のエレクトロルミネッセンススペクトル図である。

【図8】上記第1実施形態に係る赤色発光層のエレクトロルミネッセンススペクトル図である。

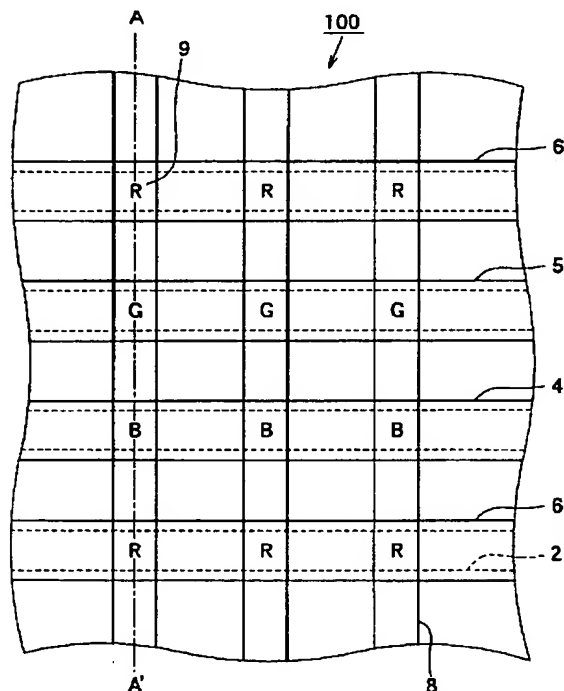
【図9】本発明の第2実施形態に係るEL素子の断面構成を示す説明図である。

【図10】本発明の他の実施形態を示す説明図である。

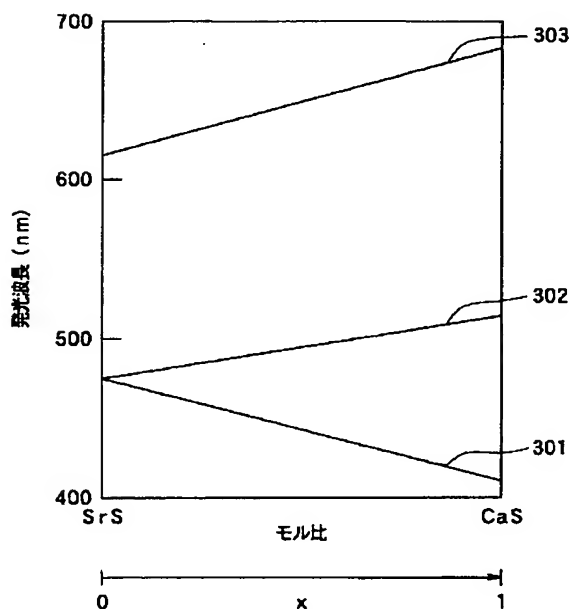
【符号の説明】

1…ガラス基板、2…第1電極、4…青色発光層、5…緑色発光層、6…赤色発光層、8…第2電極。

【図1】

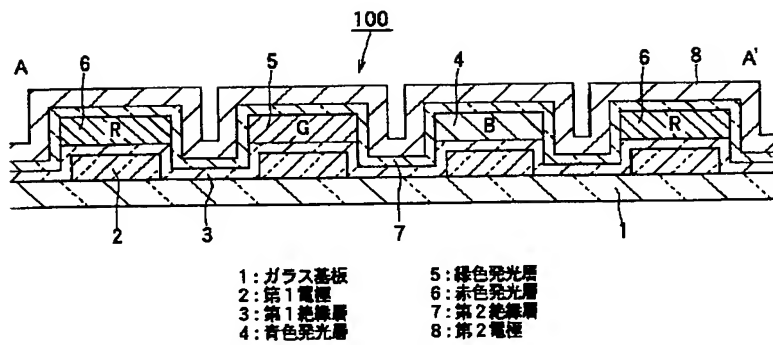


【図3】





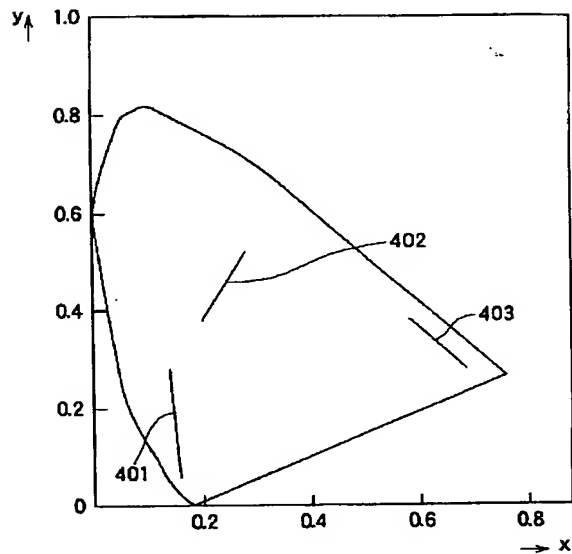
【図2】



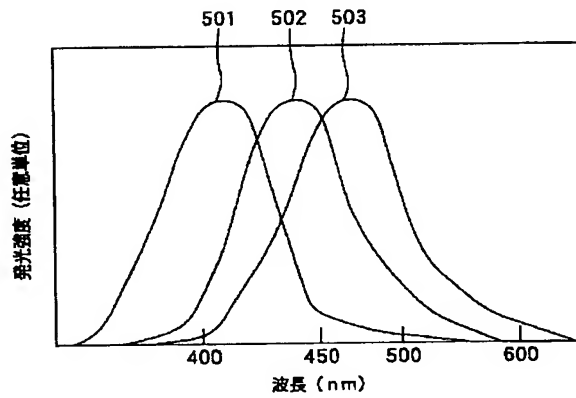
【図10】

	4	6	5
B	R	G	B
G	B	R	G
R	G	B	R
B	R	G	B
G	B	R	G

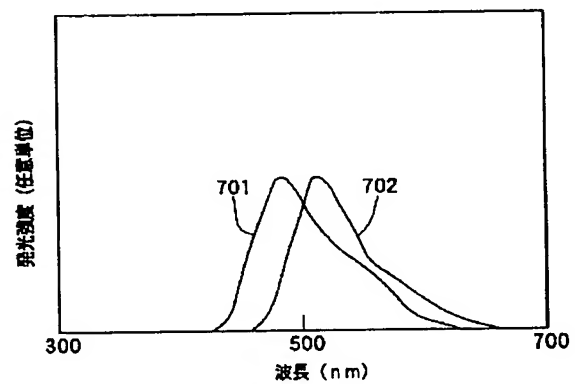
【図4】



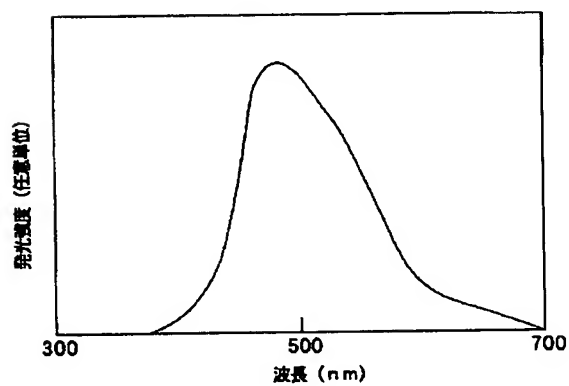
【図5】



【図7】

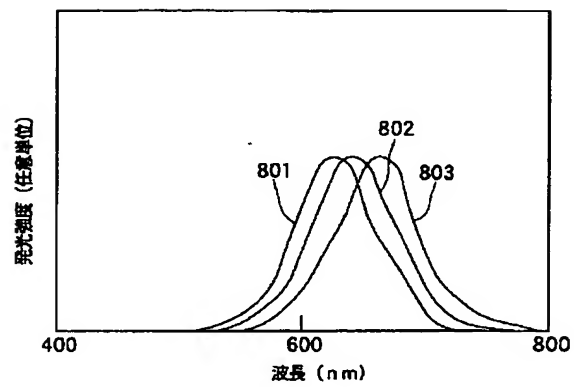


【図6】

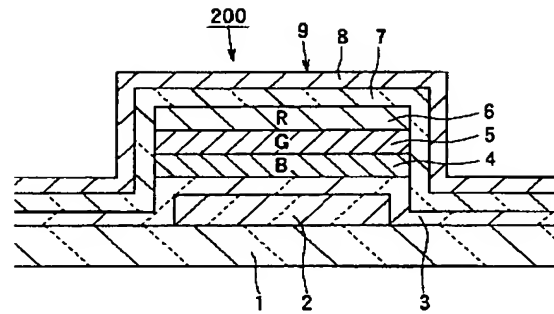




【図8】



【図9】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB04 BA06 CA01 CB01 DA04  
 DA05 DB01 DC01 DC04 EC01  
 EC02 FA01  
 4H001 XA16 XA20 XA38 YA29 YA58  
 YA63

THIS PAGE BLANK (USPTO)  
BEST AVAILABLE COPY